

令和元年6月18日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06764

研究課題名(和文)カーボンナノチューブの高伸度化による複合材料力学特性の向上

研究課題名(英文) Strength enhancement of carbon nanotube reinforced plastics by higher elongation treatment

研究代表者

後藤 健 (Goto, Ken)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号：40300701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：配向性カーボンナノチューブ(CNT)シートを用いた複合材料の引張強さを向上するために、高温での熱処理や延性に富む熱可塑性樹脂との複合化による破断ひずみの向上を検討した。高温での熱処理では、CNTの結晶性を高め複合材料の弾性率が向上するが、破断ひずみは低下した。マトリックス樹脂の側鎖のOH基の割合を変化させることで、CNTとの接着性を変化させた。その結果、OH基が少ない方が破断ひずみを向上することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素繊維に変わる強化素材として期待されているカーボンナノチューブ(CNT)を用いた複合材料は構造材料として使用するには引張強さが不十分である。しかし、破断ひずみが小さく結果として引張強さは炭素繊維強化プラスチックの半分以下である。本研究では、CNT複合材料の破断ひずみの向上に資するマトリックス樹脂またはサイズ材として熱可塑性樹脂を用いることが有効であることを示し、今後の新しい強化素材としてのCNTの可能性を広げた。

研究成果の概要(英文)：Improvement methodology of mechanical properties of aligned carbon nanotube reinforced composites were examined through, (1) high temperature heat treatment over 2273K and (2) incorporation of thermoplastic resin with high elongation. Elastic modulus of CNT composites enhanced by heat treatment over 2073K and continuously increased with temperature up to 2873K in this study. However, fracture strain degraded with heat treatment from 0.5% to 0.4%. Effect of matrix resin on the mechanical properties of CNT composites was examined by use of copolymer of poly-vinyl alcohol and polyethylene. Polyethylene was selected because its hydrophobic nature and poly-vinyl alcohol as hydrophilic nature. Fracture strain of CNT/poly-vinyl alcohol composites were around 0.4%. Composite made with polyethylene and the copolymers show higher elongation to 1.0%. Incorporation of thermoplastic resin improved fracture strain with the usage of hydrophobic resin.

研究分野：複合材料・界面

キーワード：複合材料 破壊 界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は炭素繊維をしのぐヤング率、引張り強さを発揮する可能性がある次世代の構造材料として期待されている。これまで CNT は合成可能であったが、高い含有率で均一に分散することが非常に困難であった。しかし、最近登場した紡績性 CNT はこの問題を一気に解決する大きなブレークスルーとなった。紡績性 CNT とは基板状に垂直に合成した CNT を大きな凝集力を利用してシート状に引き出すことで一方向配向性 CNT シートや CNT 繊維の形成が可能となるものである。申請者は連携研究者の静岡大学の研究グループと共同でこの紡績性 CNT を用いた高強度 CNT 複合材の開発に取り組んできた。これまでに薄く樹脂シートを用いることで、一方向配向 CNT シートを用いた、CNT 体積率が 50% を超える (最大 58%) 高い含有率の CNT / エポキシ樹脂複合材料の開発に成功している。また、CNT 複合材料の内部での CNT 配向乱れを是正することにより CNT 複合材料の引張強さを高めることができることを示した。さらに、使用している多層 CNT では CNT の直径により特に実効弾性率の発現に大きな差異があり、より小さな直径の CNT を利用することでより高い弾性率を発揮することを明らかにしている。現時点での CNT 複合材料のヤング率は従来の炭素繊維強化プラスチック (CFRP) と遜色のない (130 GPa) ものが実現できている。これらの一連の申請者らによる研究活動により、CNT 複合材料の高強度化に必要なパラメータが明らかとなり、1) 直径 20 nm 以下の CNT の使用、2) CNT シート巻き取り時の配向是正法の使用、3) 樹脂量のコントロールによる高い CNT 体積率の維持が必要であることの 3 つの高強度化の指針が得られた。一方、CNT 複合材料の引張り強さは 0.8 GPa 程度にとどまっており、従来の CFRP を超えた材料になることは示せていない。最大の課題は破断歪みが 0.6% 程度と小さいことにある。この破断ひずみの改善ができない限り CNT 複合材料が従来の CFRP をしのぐ使える構造材料にはならない。

### 2. 研究の目的

カーボンナノチューブ (CNT) をエポキシ樹脂と複合化した複合材料は従来の炭素繊維強化プラスチック (CFRP) をしのぐ高強度素材になるポテンシャルを持っている。しかし、申請者らがこれまでに実施した研究から、大幅な機械特性の改善を実現するには破断ひずみを向上させることが必要であることが明らかとなった。そこで、本研究では CNT 複合材料の破断ひずみを向上させるために必要な研究開発を実施する。現在は 0.6% 程度である破断ひずみを炭素繊維並みの 2% に引き上げるために必要な手法の開発に取り組む。これにより現在 0.8 GPa 程度にとどまる CNT 複合材料の引張り強さを 3 倍に引き上げ 2.4 GPa にまで向上することができ CNT の配向乱れの是正などの高強度化手法とあわせて CFRP をしのぐ CNT 複合材料を実現する。

### 3. 研究の方法

本研究の目標である、CNT エポキシ複合材料での破断ひずみ 2% を達成するために以下のような方法を検討する。(1) 超高温延伸熱処理による CNT の欠陥密度の低減、及び(2) 延性に富む熱可塑樹脂サイズ剤の利用による CNT の保護である。これらの組み合わせにより現在は破断ひずみがわずかに 0.5 から 0.6% にすぎない高体積率な CNT/エポキシ複合材料の力学特性を現在の 3 倍にまで引き上げる。

#### (1) 超高温延伸熱処理による CNT の欠陥密度の低減

黒鉛結晶の内部で十分に原子拡散が発生する 2500 以上の超高温での延伸処理により CNT 内部の結晶欠陥密度を低減するように促すとともに、室温での CNT 配向に効果のある延伸処理を高温で実施することで、配向処理も同時に実施する 2 つの効果を併せ持つようにする。

#### (2) 延性に富む熱可塑樹脂サイズ剤の利用による CNT の保護

CNT の一部の外層が破壊しても内部へ破壊が進展することを防止するために延性に富む熱可塑性樹脂を薄く CNT シートにあらかじめ含浸しておき、エポキシ樹脂による CNT 層間の固着が発生することを防止する。

### 4. 研究成果

#### (1) 超高温延伸熱処理による CNT の欠陥密度の低減

カーボンナノチューブシートの熱処理による力学特性の変化について調査を実施した。Ar ガス雰囲気中で 1800 から 2600 まで熱処理条件を変化させた一方向配向ナノチューブシートをエポキシ樹脂シートと積層し、ホットプレスを行うことで CNT/エポキシ樹脂複合材料を作製した。まず、熱処理による CNT シートの特性変動をラマン偏光観察により調査した。熱処理温度を上げると黒鉛の結晶性が増加していることが裏付けられ、熱処理により CNT シートの黒鉛としての結晶化度が向上していることが確認できた。その後、エポキシ樹脂との複合材料の力学特性を取得した。図 1 (a) に示すように熱処理温度が向上するにつれ、複合材料の弾性率と引張り強度が大きくなった。しかし、当初の目論見で

あった引っ張り破断伸びは熱処理温度も向上とともに熱処理前の 0.5%程度からやや低下し 0.4%となった(図 1 (b))。これらのことから、CNT の結晶性は向上したことが確認できたが、破断ひずみの向上には繋がらなかった。さらに、シート状の一方向 CNT シートに静的な荷重を負荷しながら高温での熱処理を実施する手法について検討した。その結果、CNT シート自体の剛性が小さい上に、治具で掴むと掴んだ部位から破壊が生じてしまうことが明らかとなった。治具と CNT の熱膨張係数の違いにより応力負荷をすることを考察したが、現有の電気炉の大幅な改修が必要であることがわかったため、高温延伸処理の実行については本研究のなかでは断念した。

### (2) 延性に富む熱可塑樹脂の利用による CNT の保護

熱可塑性樹脂との複合材料化について、ポリビニルアルコールをマトリックス樹脂として使用した複合材料の作製に取り組んだ。試験に使用している一方向配向 CNT は疎水性であり当初はうまく樹脂含浸することができず、CNT 体積率を向上することができなかった。しかし、7.6%程度の体積率までであればエポキシ樹脂を使用したものと比較して弾性率も同等になり、破断ひずみは 1%以上となった。次に作製プロセスを見直すことにより、さらに体積率を向上したものの作製に成功し、体積率が 50%を超える複合材料を作製できた。フィルムスタック法で作製した高体積率の CNT 複合材料については、樹脂の含浸状態が悪く、CNT が十分に樹脂に埋包されていないことがわかった。そこで、PVA 水溶液を用いて CNT シートへ含浸したのちにホットプレスにより余計な樹脂を押し出すことで体積率 20%程度の複合材料を作製した。その複合材料の弾性率は同程度の体積率のエポキシ樹脂を使用した複合材料よりも高強度となったが、破断ひずみは小さくなり 0.4%となった。親水性である PVA は CNT シートとの濡れ性が悪いいため CNT との接着も悪い可能性がある。そこで、疎水性のポリエチレンと親水性の PVA の共重合ポリマーを使用し、力学特性の変化を調査した。CNT の体積率は 20%程度とし、PVA との比較を実施した。なお、OH 基の含有割合 56%、68%の共重合ポリマーを使用した。図 2 に示すように、ポリエチレン、共重合ポリマーともに 20%の体積率で破断ひずみを 0.7%以上にすることができた。一方、複合材料の弾性率は PVA 使用複合材料の半分になり、引張り強さは PVA 使用複合材料よりも小さくなった。以上から、疎水性樹脂を利用することで、破断ひずみが大きくなる可能性が示された。

### (3) まとめ

高温の熱処理により多層 CNT の結晶性が向上できることを国内外に先駆けて明らかとした。しかし、一方で破断ひずみは低下し、熱処理のみでは力学特性を向上することができないことを明らかとした。また、マトリックス樹脂の CNT との濡れ性を改善することで大幅に破断ひずみが増加することが明らかとなった。しかし、一方で本研究の範囲では OH 基の減少に伴い、マトリックスの弾性率が低下することと連動して複合材料の弾性率も低下し引っ張り強さは改善できないことが明らかとなった。

#### < 引用文権 >

Improving mechanical properties of high volume fraction aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites by stretching and pressing, Tran Huu Nam, Ken Goto, Yudai Yamaguchi, E.V.A. Premalal, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Shuichi Arikawa, Shinji Ogihara, Composites Part B, 85, 15-23, (2016).

Effects of CNT diameter on mechanical properties of aligned CNT sheets and

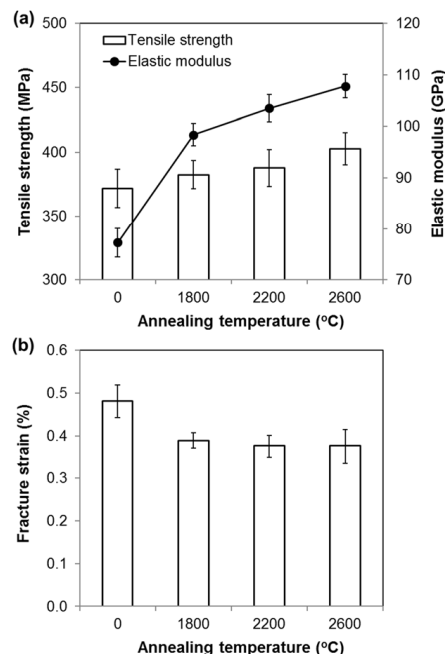


図 1 熱処理による CNT 複合材料の引っ張り強度および破断ひずみの変化

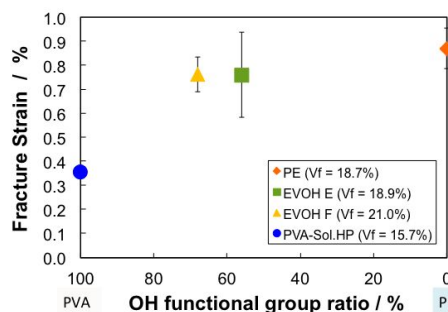


図 2 マトリックス樹脂に含まれる OH 基の割合による破断ひずみの変化

composites, Tran Huu Nam, Ken Goto, Yudai Yamaguchi, E.V.A. Premalal, Yoshinobu Shimamura, Yoku Inoue, Kimiyoshi Naito, Shinji Ogihara, Composites Part A, 76, 289-298, (2015).

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

Nam Tran Huu, Goto Ken, Shimamura Yoshinobu, Inoue Yoku, Ogihara Shinji, Property improvement of CNT spun yarns and their composites through pressing, stretching and tensioning, Advanced composite materials, in press (2019)  
DOI : 10.1080/09243046.2019.1610586

Nam Tran Huu, Goto Ken, Kamei Toshiki, Shimamura Yoshinobu, Inoue Yoku, Kobayashi Satoshi, Ogihara Shinji, Improvement mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube / thermoplastic polyimide composites by hot stretching, Journal of composite materials, 53, 1241-1253, (2018).  
DOI : 10.177/0021998318796916

### 〔学会発表〕(計 4 件)

Ohsato Tomoki, Goto Ken, Nam Tran Huu, Shimamura Yoshinobu, Inoue Yoku, Ueno Tomonaga, Development study of thin aligned carbon nanotube sheet reinforced poly (vinyl alcohol) composites, American society for composites 33<sup>rd</sup> technical conference, Seattle USA, (2018).

大里智樹、後藤健、島村佳伸、井上翼、上野智永、配向 CNT シートを用いた高強度薄肉 FRP の創製と機械特性評価、第 3 4 回宇宙構造・材料シンポジウム、相模原、(2018).

大里智樹、後藤健、島村佳伸、井上翼、上野智永、配向 CNT シートを用いた高強度薄肉 FRP の創製と機械特性評価、第 6 2 回宇宙科学技術連合講演会、久留米、(2018).

Nam Tran Huu, Goto Ken, Shimamura Yoshinobu, Inoue Yoku, Kobayashi Satoshi, Ogihara Shinji, Preparation and properties of aligned mwcnt-reinforced thermoplastic polyimide composites, 21<sup>st</sup> international conference of composite materials (ICCM-21), Xian China, (2017).

### 〔図書〕(計 0 件)

無し

### 〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

無し

取得状況(計 0 件)

無し

### 〔その他〕

無し

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

無し

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：島村 佳伸

ローマ字氏名：(Shimamura Yoshinobu)

研究協力者氏名：井上 翼

ローマ字氏名：(Inoue Yoku)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。